

전처리 공정에 따른 폐 신문의 효소 가수분해 특성

문남규, 이재환, 김성배

경상대학교 화학공학과

전화 (0591) 751-5385, FAX (0591) 753-1806

Abstract

The pretreatment of used newspaper for the enzymatic digestion preprocess was performed on a percolation reactor and a batch reactor. The test condition of percolation process was 170°C, 60min., 1 mL/min. and 400psi, that of batch was 40°C, 3hr. and 1atm. Reaction solutions used in pretreatment process were aqueous ammonia, sulfuric acid, water, and hydrogen-peroxide as an oxidizing agent. As a result, the effect of pretreatment was similar to batch and percolation process, but the yield of enzymatic hydrolysis was higher in batch than percolation. This batch pretreatment enhanced enzymatic hydrolysis rate and increased glucose yield from about 15 to 20%. The inhibition factors influenced the rate of enzymatic hydrolysis was investigated, and the ink contented newspaper was the major factor.

서론

우리 나라의 종이 생산량은 1992~1996년 사이에 거의 50% 증가했으나, 폐지 이용률은 같은 기간 동안 10%증가에 그치고 있다[1]. 폐지의 이용은 대체로 처리방법에 따라 약간의 차이를 보이지만 재생 용지나 화장지와 같은 제지용 자원으로 주로 이용되고 있으며, 에탄올과 같은 대체 에너지원으로서의 이용은 요사이 대두되고 있는 연구분야이다. 현재 우리 나라 전체의 바이오에너지(메탄가스, 왕겨탄, 바이오에탄올 등) 이용률은 8%내외로 87%의 폐기물에너지에 이어 2위를 나타내고 있다. 이 바이오 에너지는 광합성에 의해 생성된 것이므로 재생이 가능하며 이산화탄소를 고정화하고, 황 등과 같은 광물질을 적게 포함하고 있으므로 청정에너지원이고, 폐지와 같은 바이오매스는 방치될 경우 폐기물이 되므로 이를 활용하면 폐기물 처리의 효과와 에너지 회수의 효과를 동시에 거둘 수 있다는 장점을 가진다. 폐지의 종류를 보면 신문지, 인쇄지, 포장지, 골판지, 잡지, 종이 팩 등으로 나눌 수 있고, 이중 신문지는 매일 많은 양이 쏟아져 나오므로 에탄올 생산을 위한 좋은 원료가 될 수 있다[2]. 신문지는 크게 신문용지와 잉크로 나누어 생각할 수 있다. 신문용지의 주요 구성성분은 폐지와 거의 동일하지만 제지공정과 표백공정 상에서 다양한 성분이 포함되고, 잉크 또한 제조 시 여러 가지 다른 물질이 첨가되므로, 전처리나 효소 가수분해 상에서 방해물질이 생산되어질 수 있다.

따라서 본 실험에서는 신문지의 효소 가수분해 저해요소가 무엇인지 알아보고 효소 당화율을 상승시킬 수 있는 적절한 전처리 방법을 모색하는데 그 목적이 있다.

재료 및 방법

시료 및 분석

시료는 신경남 일보, 중앙 일보, 동아 일보, 매일 경제를 혼합하여 10×10mm의 크기로 잘라 사용했다. 시료의 성분은 NREL Standard Procedure #001~#003, #005에 따라 결정하였으며, 반응 후 분리한 반응 용액과 고체의

당함량은 NREL S. P. #002에 따라 HPLC로 분석하였다. 초기시료의 조성은 셀룰로오스(61.3%), 헤미셀룰로오스(9.7%), 리그닌(12.0%), ash(5.7%)였다.

전처리

percolation 공정의 전처리 조건은 170°C, 1mL/min, 60min, 400psi에서 실시하였으며, 회분식 반응의 경우에는 40°C, 1atm에서 3시간동안 130rpm으로 흔들어 주었다.

효소 가수분해

효소는 한국에너지기술연구소로부터 제공받은 상업용 셀룰레이즈와 베타 글루코시데이즈(Novo Nordic, Bagvaerd Denmark)를 사용했다. 효소를 이용하여 섬유소를 가수분해시키는 당화 반응은 250 mL의 플라스크에 25 mL Sodium citrate buffer(0.05M, pH4.8), 0.5g 셀룰로오스, 0.4 mL 셀룰레이즈(60 IFFU/g cellulose)와 0.1 mL 베타글루코시데이즈, 그리고 증류수를 포함하여 전체 부피를 50 mL로 하였다. 가수분해는 72시간 동안 실시하였으며, 매 24시간마다 1.5 mL씩 시료를 채취하여 HPLC로 글루코오스 함량을 분석하였다.

결과 및 고찰

효소 가수분해에 영향을 미치는 성분

폐지가 나무와 다른 점은 폐지에는 제지공정과 표백공정을 통해 많은 첨가제가 포함되었다는 것과 잉크가 사용되었다는 점이다. 이와 같은 성분들이 효소 가수분해에 영향을 미칠 수 있기 때문에 먼저 효소 가수분해에 영향을 주는 인자가 무엇인지를 확인을 하고자 하였다.

1. 회분(ash)의 영향

본 실험에서 사용된 신문지는 중앙일보, 동아일보, 신경남 일보, 매일 경제를 혼합하여 사용하였고, 이들 혼합된 기질의 회분량을 분석한 결과 5.7%였다. 실험은 α -셀룰로오스에 첨가되는 회분의 양을 변화하여 효소 가수분해시켜 회분의 영향을 조사하였다. 여기서 첨가되는 회분은 분석에 사용된 것과 같은 폐지를 회분 측정할 때와 같은 조건에서 실험하여 얻은 것이다. 회분의 양은 α -셀룰로오스에 대한 질량비로 0, 2, 4, 6%의 비율로 첨가하였다. 시간에 따른 효소 당화율은 회분의 첨가량에 관계없이 비슷한 결과를 보였다(결과는 나타내지 않음). 따라서 회분은 효소 가수분해에 아무런 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 그러나 특이한 점은 회분 6%를 물에 첨가하여 pH를 조사한 결과 5.7에서 10.6으로 크게 상승했다는 것이다. 이와 같은 사실로 볼 때 기질을 전처리 했을 때 pH가 상승하는 요인이 신문용지에 함유된 회분의 영향이라는 것을 알 수 있었다.

2. 잉크의 영향

신문지를 덮고있는 잉크는 신문용지 중량의 1~2%정도 포함되어져 있으나, 이러한 잉크는 효소 가수분해에 아무런 영향을 주지 않는다는 것이 일반적 견해이다[34]. Fig. 1에서는 이러한 경향을 알아보기 위해 전처리 하지 않은 기질 중에 인쇄된 잉크가 묻어있는 부분과 묻지 않은 부분을 효소 가수분해하여 비교하였다. 효소 가수분해 결과를 보면 잉크가 있는 기질과 없는 기질의 당화율이 24시간이 지나면서부터 10%정도의 차이를 나타내며 그 차이가 72시간까지 계속 유지되었다. 따라서 인쇄된 잉크가 효소의 접근을 방해하며 당화율에 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

3. 기질 크기의 영향

기질의 크기에 따른 효소 당화율을 알아보기 위해 Wiley mill로 분쇄하여 10×10mm, 1.7~10mm, 0.4~1.7mm, 그리고 0.4mm이하의 크기로 분류하였다. 이들 기질은 별도의 전처리는 하지 않고 untreated기질을 처리할 때와 같이 물에 3시간 팽윤시켜 효소 가수분해를 했다. 분쇄하여 기질의 크기를 줄이면 셀룰로오스 활성을 방해하는 물질이 떨어지는 결과를 초래하므로, 효소 가수분해가 잘될 것[11]이라는 예상과는 달리 기질크기에 따른 영향

은 거의 없었다(결과는 나타나지 않음). 이것은 가수분해가 진행됨에 따라 진탕 배양기의 회전으로 인한 물리적 충격과 효소 가수분해에 의해 기질 입자의 크기가 점점 작아져 기질 크기의 영향이 줄어들기 때문이라고 생각된다.

Percolation 공정에 의해 전처리된 기질의 효소가수분해

Fig. 2는 기질을 효소 가수분해하여 시간에 따라 효소 당화율을 나타낸 표이다. 여기서 untreated 기질은 실온에서 물에 침지시켜 둔 기질을 의미하고 전처리한 기질의 당화율과 비교할 수 있는 기준 물질이다. 암모니아나 황산을 사용하여 처리한 경우 암모니아 농도나 황산 농도를 높이면 당화율이 증가하며 황산용액이 암모니아용액보다 약간 더 효과적인 전처리 방법인 것으로 나타났다. 그러나 percolation 공정을 사용하여 20% 암모니아용액이나 0.5% 황산용액으로 전처리한 경우 untreated 기질에 비해 24시간 후 당화율은 약간 떨어지나 72시간 후 당화율은 거의 같은 경향을 나타냈다. 물을 사용하여 percolation 공정에서 얻은 기질도 untreated 기질에 비해 초기부터 48시간까지는 당화율이 낮았으며 72시간 후에는 거의 같았다. 물에 과산화수소를 첨가한 경우도 마찬가지로 현상이 나타났는데, 한가지 특이한 현상은 과산화수소 농도가 1.6%보다 0.8%로 처리한 기질의 당화율이 더 높다는 점이다. percolation 공정으로 전처리한 기질의 공통적인 현상은 초기 당화율이 untreated 기질보다 낮고 72시간 후 당화율은 untreated 기질과 거의 같다는 사실이다. 이것은 기질을 전처리할 필요가 없다는 것을 의미하는데, 이 같은 이유는 전처리 후 기질모양과 무관하지 않을 것으로 판단된다. percolation 전처리 후 기질은 암모니아, 황산, 물의 순으로 검은빛을 띄며, 건조시켰을 때도 또한 이와 같은 순으로 딱딱해 짐을 발견할 수 있다. 이것은 고온에서, 신문에 사용된 잉크와 첨가제들이 용해되어 기질에 골고루 분산되어 건조시키면 접착제와 같은 역할[5]을 하기 때문이라 생각할 수 있다. 이런 잉크에 사용된 접착제 성분이 기질이 널리 분산되어 효소가 기질에 접근하는 것을 방해하기 때문에 전처리 효과가 반감되어 당화율이 untreated 기질과 거의 같게 나오는 것이라고 추측을 할 수 있다.

회분식 반응기에서의 암모니아 전처리에 따른 효소 가수분해

앞서 설명했듯이 고온, 고압을 사용하는 Percolation에 의한 전처리로는 효소 당화율을 향상시키기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 따라서 보다 온화한 조건에서 회분식 반응기를 사용하여 효소 가수분해의 방해요소인 잉크제거에 초점을 맞추어 실험을 실시하였다.

1. 과산화수소의 영향

진탕교반기의 회전을 130rpm, 암모니아 농도는 4%, 8% 첨가되는 과산화수소는 2%로 고정하여 암모니아 단독으로 실험한 것과 암모니아에 과산화수소를 첨가한 것을 비교하였다. 전처리 결과는 다른 실험과 별다른 차이를 보이지 않았다. 다만 근소하게 glucan의 손실이 암모니아 처리가 암모니아-과산화수소 처리보다 더 크다는 것을 알 수 있을 뿐이었다. 그러나 Fig. 3의 효소 당화율 결과에서는 매우 큰 차이를 보이고 있다. 암모니아만으로 전처리한 것은 untreated의 결과와 별로 다를게 없다. 하지만 과산화수소를 첨가한 것은 untreated보다 20% 정도 더 높았다. 이것의 이유는 전처리 후 기질의 외형 변화와 무관하지 않을 것으로 판단된다. 암모니아-과산화수소 처리는 전처리 후 용기벽과 기질 상층부 거의 모든 부분에서 잉크와 기름성분을 확인할 수 있었지만 암모니아만으로 전처리한 것은 일부에서만 잉크의 조각을 관찰할 수 있을뿐 기름성분은 관찰할 수 없었다. 또한 기질의 부피는 암모니아보다 암모니아-과산화수소처리가 1.5배 정도 더 높았다. 이것을 볼 때 과산화수소가 잉크제거와 기질을 팽윤시키는데 상당한 효과가 있는 것으로 판단된다.

2. shaking speed의 영향

반응용액은 4% ammonia에 2%과산화수소를 첨가하여 사용하였고 rpm은 40, 70, 100, 130순으로 실험을 실시하였으며, 효소 당화율의 결과는 Fig. 4로 나타났다. 전처리 결과는 rpm이 높을수록 약간의 효과가 나타나긴 했지만

만 큰 차이는 없었다. 그러나 효소 당화율은 40rpm을 제외하고 rpm이 높을수록 당화율이 상승함을 확연히 알 수 있었다. 40rpm의 경우에는 untreated보다 낮은 결과를 나타냈는데 어떤 이유에서 그 같은 결과가 나타나는 지 구체적으로 알 수는 없었으나 40rpm과 130rpm에서 전처리한 기질의 외형과 부피에서는 상당한 차이가 있었다. 40rpm에서는 많이 부풀러지긴 했지만 대부분의 기질이 전처리 전의 기질의 형태를 유지하고 있음을 관찰할 수 있었고 잉크는 기질의 상층부에서 약간 확인할 수 있을 뿐, 그 양은 매우 적었다. 그러나 130rpm의 경우에는 전처리 전의 기질 형태는 전혀 찾아볼 수 없었고 잉크는 autoclave병 전체에서 관찰할 수 있었다. 기질의 부피는 40rpm에서는 초기 암모니아용액의 높이 정도였지만 130rpm일 때는 40rpm으로 전처리 한 후의 높이보다 1.5배정도 더 높음을 관찰할 수 있었다. 결과적으로 Fig. 4을 보면 같은 농도의 용액에서도 rpm이 높으면 당화율도 전체적 높음을 알 수 있었다. 이것은 rpm이 높을수록 잉크제거와 과산화수소가 기질에 침투하여 팽윤시키 데 이점이 있는 것으로 생각할 수 있다

참고 문헌

1. 황병호, 구자원, 김운수 그 외, 목질바이오매스(1998), 선진문화사, 서울
2. 강용혁(1999), 우리 나라 재생에너지의 가능성과 기술현황, 한국에너지기술연구소
3. S. J. B. Duff, J. W. Moritz and T. E. Casavart, Biotechnol. Bioeng.(1995), Vol. 39, Pp. 117-120
4. D. B. River and G. H. Emert, Biotechnol. Bioeng.(1988), Vol. 31 Pp. 278-281
5. P. Bajpai, Biotechnol. prog.(1999), 15, 147-157

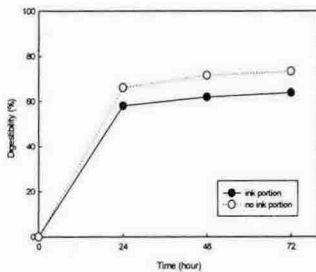


Figure 1. Effect of print ink on enzymatic digestibility of newspaper.

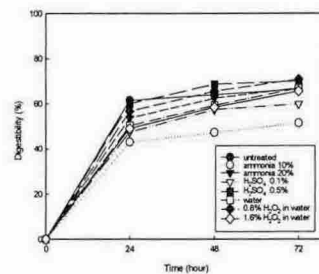


Figure 2. Enzymatic digestibility of pretreated newspaper in percolation reactor.

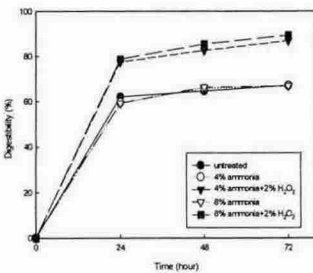


Figure 3. Effect of shake speed on enzymatic digestibility of ammonia-hydrogen peroxide treatment.

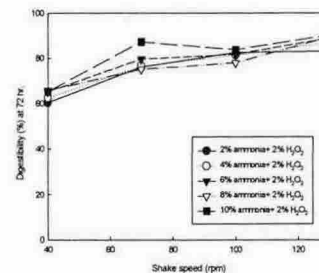


Figure 4. Effect of shake speed on enzymatic digestibility of ammonia-hydrogen peroxide treatment.